

Helsinki 5.3.2003

10/500738
10 PCT/FI 03/00051
06 JUL 2004
REC'D 08 APR 2003
WIPO PCT

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T



Hakija
Applicant

Rinheat Oy
Espoo

10 D.

Patentihakemus nro
Patent application no

20020123

Tekemispäivä
Filing date

23.01.2002

Kansainvälinen luokka
International class

D21C

Keksinnön nimitys
Title of invention

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

"Menetelmä mekaanisesti kuidutetun massan valkaisemiseksi"

Tätten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä
Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksistä,
patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the
description, claims, abstract and drawings originally filed with the
Finnish Patent Office.

Markkita Tehikoski
Markkita Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu / Fee 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Menetelmä mekaanisesti kuidutetun massan valkaisemiseksi – Förfarande för blekning av en mekaniskt defibrerad massa

Tämä keksintö kohdistuu mekaanisesti kuidutetun massan valkaisumenetelmään ja erityisesti menetelmään mekaanisesti kuidutetun massan valkaisemiseksi peroksidil-
la alkalisessa eli emäksisessä miljöössä ja valkaistun massan pesemiseksi sekä kemikaalien ottamiseksi talteen valkaisun jäteiemestä sitä väkevöimällä, polttamalla väkevöity liuos sekä liuottamalla poltosta syntynyt tuhka veteen.

- Puusta voidaan valmistaa kuituja paperin valmistukseen kemiallisesti tai mekaani-
sesti. Kemiallisissa menetelmissä puun kuituja yhdessä pitävä ligniini liuotetaan
10 kemiallisella käsittelyllä korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Kemikaaliliuos voi olla joko hapan tai emäksinen. Nykyisin käytetään yleisesti emäksistä ns. sulfaattikeit-
toa, jossa vaikuttavina kemikaaleina ovat NaOH ja Na₂S. Kuitusaanto ennen val-
kaisua on noin 50 %. Kuidun pesusta saadaan liuennut puuaines ja keittokemikaalit
15 talteen liuoksenä, jonka kokonaiskuiva-aineepitoisuus on yli 10 % ja loput vettä. Tämä jäteiemi väkevöidäään haihduttamalla ja poltetaan soodakattilassa. Puusta liuen-
neen orgaanisen aineksen lämpösisältö otetaan talteen korkeapaineöhöyryynä, josta
tuotetaan tavallisesti turbogeneraattorilla sähköä ja matalapaineisempaa prosessi-
höyryä. Kemikaalit muodostavat soodakattilan pohjalle sulan, joka liuotetaan veteen
ja muunnetaan tunnetulla kaustisointiprosessilla uudelleen käyttöön sopivaksi.
20 Sulfaattisellun kannattava valmistus edellyttää edellä kuvattua jäteiemien polttoa ja
kemikaalien talteenottoa kaustisoimalla, jonka edellyttämät laiteinvestoinnit ovat
hyvin korkeat
25 Mekaanisissa kuidutusprosesseissa, saanto on 90 – 97 % puusta laskettuna. Termo-
mekaaninen kuidutus eli ns. TMP-prosessi on usein integroitu paperitehtaaseen. Jä-
teveden kemiallinen hapenkulutus eli COD on 50 – 80 kg /tonni tuotettua kuitua.
Tämä jätevesi johdetaan biologiseen puhdistukseen yhdessä paperitehtaan muiden
jätevesien kanssa.

- Kemihierre- eli CTMP-laitokset eivät yhtä usein ole osana paperitehdasta, vaan yleensä tuotettu massa valkaistaan, kuivataan ja kuljetetaan muualla käytettäväksi. Jäteveden kemiallinen hapenkulutus on jopa kaksinkertainen verrattuna tavalliseen
- 5 mekaanisesti kuidutettuun massaan eli jäteveden puhdistus biologisessa puhdistamossa on kustannuksiltaan myös noin kaksinkertainen. Lisäksi käytettyjä kemikaaleja ei saada talteen vaan ne joutuvat vastaanottavaan vesistöön, mikä ympäristön kannalta on haitallista.
- 10 CTMP-prosessi tuottaa korkealla saannolla kuitua, jolla voidaan korvata eräissä käyttösovellutuksissa sulfaattisellu. Lisäksi kuitusaanto on selvästi korkeampi ja pääomakustannukset tuotantokapasiteettiin nähdyn huomattavasti alhaisemmat kuin sulfaattiprosessissa.
- 15 CTMP-tuotantolaitoksessa hake impregnoidaan Na_2SO_3 -liuoksella. Kemikaalin kulutus on normaalisti noin 20 kg / tonni massaa. Hiertämisen jälkeen massa valkaiseaan käyttäen noin 20 kg H_2O_2 /tonni massaa ja lisäksi sama määrä NaOH.
- 20 Mikäli valkaistua kemihierrettä tuottaville tehtaille olisi sopiva sulfaattitalteenotto- prosessin kaltainen menetelmä käytettävissä, voitaisiin CTMP-tehtaan kokonaiskil- pailukykyä parantaa ja sen aiheuttamaa ympäristökuormitusta vähentää.
- 25 Ensimmäiset askeleet tähän suuntaan on jo toteutettu tehdasmittakaavassa Kanadas- sa sijaitsevassa tehtaassa, jossa valmistetaan haavasta valkaistua kemihierrettä. Tuo- te kuivataan ja myydään.
- Tässä tehtaassa impregnointi suoritetaan natriumsulfiitti liuoksella ja valkaisu alkali- sella peroksidilla. Molemmista vaiheista talteen otetut jäteiemet väkevöidään haih- duttamalla ja saatu konsentraatti poltetaan soodakattilassa, jossa liuennut orgaaninen
- 30 aines palaa hiilidioksidiksi ja käytetyt natrium- ja rikkikemikaalit pelkistyvät

$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -sulaksi. Tässä tunnetussa prosessissa sula jäähdytetään ja varastoidaan mahdollista tulevaa käyttöä varten. Varastoinnin pitää tapahtua kuivissa olosuhteissa, koska molemmat yhdisteet ovat vesiliukoisia.

- 5 Julkaisussa Appita, Vol. 33, nro 6, ss. 447-453 kuvataan teollisessa käytössä olevaa Sonoco-prosessia. Valmistettava kuitu on ns. NSSC-massaa, joka valmistetaan imetyämällä hakkeeseen jatkuvatoimisessa keittimessä Na_2SO_3 -liuosta korotetussa paineessa ja lämpötilassa. Keiton jälkeen kuidutus suoritetaan jauhimessa. Kuitusaanto puusta on noin 80 %. Käytetty vaikuttava kemikaali on sama kuin CTMP-
10 prosessissa.. Kemikaalien talteenotto on julkaisun mukaan toteutettu lisäämällä hahdutukseen ennen loppuväkevöintiä aluminiumhydroksidia. Vahvaliemeen lisätään vielä kierrätettävä natriumaluminaattia ja tämä seos pelletoidaan. Pelletit poltetaan vastavirtaperiaatteella toimivassa pyörivässä uunissa, jonka loppulämpötila on yli 900°C. Pellettien sisällä vallitsevat pelkistävät olosuhteet ja jäteiemen rikki
15 pelkistyv sulfidiksi ja samanaikaisesti natrium ja aluminium muodostavat stabiilin, korkealla (1600°C) sulavan natriumaluminaatin. Rikki vapautuu pelletistä H_2Sn ja hapettuu välittömasti SO_2 ksi. Osa poltetusta pelleteistä murskataan ja kierrätetään väkevän jäteiemen pelletointiin. Loppuosa aluminaattipelleteistä liuotetaan. Natriumaluminaatti on vesiliukoinen ja muodostaa vahvasti alkalisen liuoksen. Savukaa-
20 sujen SO_2 absorboidaan tähän liuokseen, jolloin muodostuu Na_2SO_3 a ja aluminiumhydroksidi saostuu.

25 Na_2SO_3 käytetään uudelleen imetyykseen ja aluminiumhydroksidi lisätään jäteiemen hahdutukseen.

- Yleisesti CTMP-massan valmistuksen on kirjallisuudessä todettu edellyttävän lig-
niinin sulfonoitumista impregnoinnissa eli sulfiitin käyttöä ja massa valkaistaan
yleisesti peroxsidilla, joka vaatii alkaliset olosuhteet. Yleensä pH:n säätöön käyty-
tään NaOHa . Puusta liuenneen orgaanisen aineksen lämpösisällön talteenotto vaatii
30 niin korkean lämpötilan, että käytetyt kemikaalit sulavat tässä lämpötilassa. Läm-

mön ja kemikaalien tehokas talteenotto tällaisesta sulasta on erityisen vaativaa ja edellyttää korkeita laiteinvestointeja. Näin ollen olisi erittäin toivottavaa, että voitaisiin kehittää valkaisu- ja mielellään myös siihen liittyvä kuidutusmenetelmä, joissa voitaisiin käyttää sellaisia kemikaaleja, jotka eivät sulaisi valkaisusta ja edullisesti 5 myös kuidutuksesta saatuja väkeviä jäteliemiä poltettaessa lämmön ja kemikaalien ottamiseksi niistä talteen.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on aikaansaada tällainen menetelmä ja esillä olevan keksinnön pääasialliset tunnusmerkit on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa ja erityisesti patenttivaatimukseissa 1. Muissa patenttivaatimuksissa on esitetty 10 keksinnön suosittuja suoritusmuotoja esimerkkeinä siitä miten keksintöä voidaan soveltaa. Keksintö ei kuitenkaan ole rajoitettu näihin esimerkkitapauksiin.

Natriumaluminaatti on erittäin alkalinen, joten sillä voidaan korvata NaOH kuidutetun massan peroxidiwalaisussa. Natriumaluminaatin sulamispiste on samalla niin korkea ettei se sula valkaisusta saatujen väkevöityjen jätevesien poltossa lämmön ja kemikaalien talteenotossa, vaan muodostaa tuhkaa, joka on helposti liuotettavissa veteen kierräystä varten.

20 Koska valkaisun alkalinen miljöö keksinnön mukaan aikaansaadaan lisäämällä peroxidilla valkaistavaan massaan NaOH:n sijasta natriumaluminaattia, joka on voimakkaasti alkalinen, on erityisen edullista impregnoida mekaanisesti kuidutettava hake natriumaluminaatin vesiliuoksella, joka mekaanisen kuidutuksen jälkeen johdetaan valkaisuun yhdessä valkaistavan massan kanssa. Natriumaluminaatilla impregnoitu ja kuidutettu massa on nimittäin selvästi lujempaa kuin sulfonoitu ja kuidutettu massa. Erityisen edullisesti mekaanisesti kuidutettavan hakkeen impregnointiin käytetään ainakin osaksi väkevöidyn jäteliemen poltosta ja tuhkan liuotuksesta peräisin olevaa natriumaluminaattia.

Keksinnön eräässä suositussa suoritusmuodossa valkaisu suoritetaan lämpötilassa, joka on noin 20-150°C, erityisen edullisesti 50-100°C ja pH-arvossa, joka on noin 9,5-12,5, erityisen edullisesti 10-12.

5 Valkaisun ja edullisesti kuidutuksen väkevöityjä jätevesiä voidaan polttaa hyvin korkeassa noin 500-1100°Cen lämpötilassa ilman, että valkaisuun tai impregnointiin käytetyt kemikaalit, so. natriumaluminaatti muodostaisi sulan.

Ennen polttoa on edullista väkevöidä valkaisusta ja mahdollisesti kuidutuksesta saatut natriumaluminaattipitoiset jäteiemiainakin noin 30 %n ja edullisesti jopa 35-

10 45 %n kuiva-aineepitoisuuteen. Väkevöidyn jäteiemen kuivaus suoritetaan edullisesti väkevöidyn ja kuivatun jäteiemen poltosta saaduilla kuumilla savukaasuilla, esim. suihkukuivaimessa.

Mikäli jäteiemi sisältää rikkiyhdisteitä, voidaan ne poltossa tunnetulla tavalla sitoa

15 CaSO_4 -ksi lisäämällä poltettavaan jäteiemeen sopivaa kalkkiyhdistettä, esim. kalkkikivijauhetta.

Alan ammattimiehelle on selvää, että eksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää natriumaluminaatin ohella tai sen lisäksi myös jotakin muuta alkaliometallialuminaattia. Natriumaluminaatti on kuitenkin hinnaltaan edullinen ja helposti saatavissa oleva kemikaali, jota yleisesti käytetään mm. raakaveden ja jäteveden puhdistuksessa. Itse asiassa on selvää, että alkaliometallialuminaatinkin sijasta tai sen ohella voidaan käyttää jotakin muuta riittävän emäksistä ja riittävän korkean sulamispisteen omaavaa kemikaalia, kuten esim. titanaatteja tai ferriittejä.

25 Keksinnön mukaista valkaisua edeltävä mekaaninen kuidutus voidaan suorittaa termo- tai kemihierätyksenä yhdessä tai useammassa vaiheessa sinänsä tunnetulla tavalla. Mikäli hake impregnoidaan natriumaluminaatin vesiliuoksella ennen kuidutusta, voidaan jauhettu massa johtaa suoraan peroksidivalkaisuun, ilman välissä olevaa
30 massan pesua ja pesuvesien erotusta.

Keksinnön mukaisen menetelmän suurena etuna on, että se sopii kaikille kuitupitoisille kasviraaka-aineille ja erityisesti kaikille puulajeille.

- 5 Keksintöä selostetaan seuraavassa lähemmin esimerkkien avulla ja viitaten oheiseen piirustukseen, joka esittää kytkentäkaaviota eksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseen erityisen hyvin soveltuvalta prosessista, joka kuitenkin on vain yksi monista eksinnön suoritusmuodoista.
- 10 Puuhaketta 11 sekä Na-aluminaatin vesiliusta syötetään impregnointivaiheeseen 1, josta impregnoitu hake johdetaan putkessa 13 mekaaniseen kuidutukseen eli jauhukseen 2, joka suoritetaan yhdellä tai useammalla sarjaan kytketyllä kiekkojauhimella.
- 15 Sen jälkeen jauhettu massa impregnointiin käytettyine kemikaaleineen johdetaan putkessa 14 valkaisuvaiheeseen 3, johon lisäksi syötetään peroksidia 29 sekä lisää Na-aluminaatin vesiliusta 28. Valkaisu suoritetaan korotetussa lämpötilassa ja syöttääneen valkaisuvaiheeseen 3 niin paljon Na-aluminaattia 28, että valkaisuolosuhteet ovat voimakkaasi emäksiset. Tämän jälkeen valkaistu massa johdetaan putkessa 20 15 pesuun 4, johon myös johdetaan pesuvettä 32 ja josta poistetaan valkaistua kemihierrettä 18 ja jäteiemi 16 johdetaan haihdutusvaiheeseen 5, jossa sitä ensin väkeväidäään höyryllä 30 ja sen jälkeen kuivataan 8 kuumilla savukaasuilla 20, kun väkevöity jäteiemi ensin on johdettu putkessa 17 sumutuskuiavausvaiheeseen 8, johon myös johdetaan kuumia savukaasuja kiertopetiuniista 6. Sumutuskuiavausvaiheesta putkea 22 pitkin poistuvat kosteat savukaasut suodatetaan vielä pölysuotimessa 9 ennen niiden poistamista 26 prosessista ja pölysuotimeen kertyneet pölyt palauteaan putkea 25 pitkin kiertopetiuniia 6 ja sumutuskuiavausvaihetta 8 yhdistävään putkeen 21.

Kiertopetiuunissa 6 sumutuskuivausvaiheesta yhdysputkea 21 pitkin virtaavaa kui-vattua jätelientä, joka sisältää tuhkan ja pölyn lisäksi orgaanista ainesta, poltetaan ilmalla 19 niin korkeassa lämpötilassa, että jäteilmen lämpöisältö saadaan talteen ilman että siinä kuitenkaan muodostuisi mitään sulaa, vaan uunin pohjalle kertynyt 5 tuhka poistetaan putkessa 31 tuhkan liuotukseen 7, johon myös johdetaan vettä 23. Liuotusvaiheesta Na-aluminaattia sisältävä vesiliuos johdetaan putkessa 24 suoda-tukseen 10, josta suodatusjäännös 27 poistetaan prosessista ja puhdas liuos johde-taan palautusputkea 28 pitkin valkaisuvaiheeseen 3 ja osaksi myös impregnointivai-heeseen 1, tarvittaessa yhdessä tuoreen Na-aluminaattilisäyksen 12 kanssa.

10

Kiertopetiuunin 6 sijasta voidaan käyttää jotakin muuta tavanomaista uunia, kuten esim. pyöröuunia tai leijupetiuunia. Soodakattilaan verrattuna nämä eivät vaadi lä-heskäään yhtä suuria investointeja ja polton hallitseminen on niissä huomattavasti yksinkertaisempi kuin soodakattilassa.

15

Esimerkki

Natriumsulfiitilla impregnoitua puuhaketta, jonka vaaleus ennen valkaisua oli 60,6 20 vaaleusyksikköä valkaistiin hakkeen kuivapainosta laskettuna 1,5 %lla vetyperoksi-dia, kun läsnä oli yhtä suuri määrä lipeää ja vertailukokeessa yhtä suuri määrä natri-umaluminaattia. Useamman kokeen keskiarvosta voitiin päätellä, että valkaisussa, 25 jossa pH oli säädetty lipeällä oli massan vaaleusaste noussut 68,6 yksikköön eli 8 yksikköä ja natriumaluminaatilla lähes yhtä paljon, 67,2 yksikköön eli 6,6 yksikköä. Valkaisun lämpötila oli molemmissa tapauksissa sama, 65 °C. Lämmön ja kemikaalien talteenotto natriumaluminaattia sisältävästä jäteiemestä on kuitenkin huomatta-vasti helpompaa ja edullisempaa kuin lipeää sisältävästä jäteiemestä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä mekaanisesti kuidutetun (2) massan (14) valkaisemiseksi (3) peroksiidilla (29) alkalisessa miljöössä ja valkaistun massan (15) pesemiseksi (4) sekä kemikaalien ottamiseksi talteen valkaisun jäte liemestä (16) sitä väkevöimällä (5,8),
5 polttamalla (6) sekä liuottamalla (7) syntynyt tuhka (31) veteen (13), tunnettu siitä, että valkaisun (3) alkalinen miljöö aikaansaadaan lisäämällä natriumaluminaattia (12) valkaistavaan massaan (14), joka natriumaluminaatti ainakin osaksi on mainittua veteen liuotettua tuhkaa (28).
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisun (3) alkalinen miljöö aikaansaadaan osaksi siten, että mekaanisesti kuidutettava hake (11) impregnoidaan (1) natriumaluminaatin vesiliuoksella (12,28) ja mekaanisen kuidutuksen (2) jälkeen massa (14) johdetaan valkaisuun (3).
- 15 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mekaanisesti kuidutettavan hakkeen (11) impregnointiin (1) käytetään ainakin osaksi mainittua veteen liuotettua tuhkaa (28).
- 20 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisu (3) suoritetaan lämpötilassa, joka on noin 20-150°C, edullisesti 50-100°C.
- 25 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisun (3) pH säädetään arvoon noin 9,5-12,5, edullisesti 10-12.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisun (3) väkevöityä (5,8) jätelientä (21) poltetaan (6) 500-1100 °Cessa.
- 25 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisusta (3) saatu jäte liemi (16) väkevöidään (5) ainakin noin 30 ja edullisesti 35-45 %n kuiva-aineepitoisuuteen.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisun (3) väkevöity jäte liemi (17) kuivataan sen poltosta (6) tulevilla kuumilla savukaasuilla (20).

(57) Tiivistelmä

L 3

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään mekaanisesti kuidutetun massan (14) valkaisemiseksi (3) peroksidilla emäksissä miljöössä ja valkaistun massan (15) pesemiseksi (4) sekä kemikaalien ottamiseen talteen valkaisun jäteiemestä (15) sitä väkevöimällä (5), kuivaamalla (8), polttamalla (6) sekä liuottamalla syntynyt tuhka (31) veteen.

Keksinnön mukaan valkaisun alkalinen miljöö aikaansaa daan lisäämällä natriumaluminaattia (12) valkaistavaan massaan (14), joka natriumaluminaattilisäys ainakin osaksi on mainittua veteen liuotettua tuhkaa (28).

(57) Sammandrag

L 4

Uppfinningen avser ett förfarande för peroxidblekning (3) av en mekaniskt defibrerad massa (14) i alkalisk miljö och tvättning (4) av den blekta massan (15) samt återvinning av kemikalier från blekningsavluten (15) genom koncentrering (5), torkning (8) och förbränning (6) därav och genom att upplösa erhållen aska (31) i vatten.

Enligt uppfinningen åstadkommes den alkaliska miljön genom att tillsätta natriumaluminat (12) i massan (14), som skall blekas, vilken natriumaluminattillsats åtminstone delvis utgörs av nämnda lösta aska (28).

